



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 87106886.9

[51] Int.Cl⁺

C04B 40/06

[43] 公开日 1989年4月12日

[22] 申请日 87.10.7

[71] 申请人 重庆江南纤维素化工厂

地址 四川省重庆市巴县南彭水库管理所

[72] 发明人 凡文玉

[74] 专利代理机构 重庆市专利事务所

代理人 张理端

C04B 14/38 C04B 14/36

说明书页数: 4

附图页数:

[54] 发明名称 水泥缓凝剂及制造方法

[57] 摘要

一种油(气)井固井用的新型高效超低粘度水泥缓凝剂及制造方法,以高度降解的精制棉纤维素、氯乙酸钠、烧碱、甲醇等为原料,并经甲醇液加盐酸中和洗涤,制成含甲醇改性的超低粘度羧甲基纤维素盐即本发明缓凝剂。用它加入水泥浆中,具有缓凝效果好、溶解快、粘度低、流动性好、抗温、受压不反常等特点,能够满足油(气)井,特别是深(热)井固井安全施工的要求。

1. 一种油（气）井固井用水泥缓凝剂（以下简称缓凝剂），以纤维素为基本骨架，由棉纤维素、烧碱、盐酸及水等制成，其特征在于采用高度降解的精制棉纤维素作主要原料，以氯乙酸钠作醚化剂，所得超低粘度羧甲基纤维素盐（即缓凝剂初制品）应经甲醇液加盐酸中和洗涤处理，本缓凝剂必须含甲醇。

2 根据权利要求 1 所述的缓凝剂，其特征在于其配方范围是：（以精制棉纤维素作基准计）

精制棉纤维素	1 份（重量）
烧碱	0.5—0.7 份（重量）
氯乙酸钠	0.87~1.07 份（重量）
水	2.2~3.1 份（重量）
甲醇	0.77~1.37 份（重量）
盐酸	0.4~0.8 份（重量）

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的缓凝剂，其特征在于本发明方法的工艺条件是：

(1) 喷碱法碱化温度为 $30 \sim 35^{\circ}\text{C}$ ，时间 1.5~2 小时，烧碱浓度为 20~22%。

(2) 氯乙酸钠醚化碱纤维素的温度为前 30 分钟 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ，后 60 分钟 $40 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 甲醇液加盐酸洗涤初制品时间为 1—1.5 小时，甲醇浓度 70~80%。

4 根据权利要求 1 或 2 所述的缓凝剂，其特征在于所指高度降解是指精制棉纤维素的聚合度应小于 400。

水泥缓凝剂及制造方法

本发明属于一种油（气）井，特别是深（热）井中固井用的新型高效超低粘度水泥缓凝剂（以下简称缓凝剂）。

油井水泥浆的凝结时间长短，不仅由水泥本身的化学和物理性能决定，还与水泥浆凝结的环境（温度、压力等）以及水泥浆添加剂都有着密切的关系，而诸因素中，作为添加剂的水泥缓凝剂对于现场施工人员调节水泥浆凝结性能尤其显得重要。

公知的常用油（气）井固井用水泥缓凝剂有：单宁酸、铁铬盐、酒石酸、磺化单宁及龙胶粉等。近年来，随着钻井深度逐年增加，地层温度（泥浆循环温度）不断增高，水泥浆的使用温度也明显增高（经常度在 100°C 以上）。因此，上述缓凝剂已不能适应需要，其中酒石酸敏感性太强，添加量增加万分之一，水泥浆的凝固时间便会急剧变化，而添加量在 0.1% 以下时，甚至会出现催凝现象，同时加入添加剂还有析水大的缺点，掌握不好易造成固井施工失效；单宁酸与铁铬盐对 75°C 水泥浆有较好的缓凝效果，但在高温环境下效果差，一般只适用于 80°C 范围内，而且铁铬盐泡子多，影响固井质量；龙胶粉有较强的抗温及缓凝性能，但溶液粘度高（ 2% 溶液的粘度 825 厘泊），影响水泥浆的流动性，往往不能单独使用，一般的羧甲基纤维素对水泥浆有缓凝作用，但这只在国内资料上有过报导，由于粘度高（ 2% 溶液 $100\sim 250$ 厘泊），致使水泥浆流动性显著变差，因而

无实用意义，更不宜推广。（见1983年四川省石油局川东石油钻探公司的《CD—CMC超低粘度水泥缓凝剂试验研究报告》）。

本发明的目的在于提供一种新的水泥浆缓凝剂及制造方法，使该方法生产的缓凝剂作为水泥浆添加剂，能使水泥浆有好的流动性，缓凝性及较强的抗温稳定性，能满足油（气）井，特别是深（热）井固井施工的需要。

本发明的解决方案是以棉纤维素为基本骨架，以特殊方法制成高度降解的含甲醇的超低粘度的羧甲基纤维素盐，即本发明所指的新型高效超低粘度水泥缓凝剂。其具体作法如下：

一、本发明所用原料配方及要求：

1. 精制棉纤维素：含水量6~10%，聚合度不大于400，其用量1份（重量），并以此作为计算基准。

2. 烧碱：浓度20~22%，用量0.5~0.7份（重量）。

3. 氯乙酸钠：用量0.87~1.07份（重量）。

4. 水：用量2.2~3.1份（重量）。

5. 甲醇：浓度75%以下，用量0.77~1.37份（重量）。

6. 盐酸：浓度31~36%用量0.4~0.8份（重量）。

二、本发明制造过程：

1. 用烧碱将精制棉纤维素进行喷碱法碱化，生成碱纤维素，碱化温度30~35℃，时间1.5到2小时。

2 用氯乙酸钠醚化碱纤维素，生成超低粘度羧甲基纤维素盐，即本发明缓凝剂初制品。醚化时间为 1.5—2 小时，温度为前 30 分钟 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ，后 60 分钟 $40 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

3 用甲醇液加盐酸中和洗涤初制品，洗涤时间为 1—1.5 小时，温度为室温。

4 将洗涤后的产品经离心，干燥粉碎后得到合格品，即超低粘度水泥缓凝剂。

本发明制取的超低粘度羧甲基纤维素盐（含甲醇）其溶解性小于 6 分钟，粘度小于 5 厘泊，PH 值 6—7，初凝时间在不同环境温度和压力下均可达到 6 小时以上。这是由于经高度降解后的分子量大大减少，使分子胶体吸附于水泥颗粒表面形成较强的水化（护身胶作用），明显地延缓水泥浆的凝结时间；由于本身粘度低，克服了中粘缓凝剂配浆粘滞性大、流动性差等问题，经多次试验和使用，证明本发明缓凝剂随加量变化缓凝线性好，抗温可达 130°C 以上，受压可达 4.5 个大气压不反常，无论在浅、中深井或深（热）井中使用的均能给施工安全提供可靠保证。再有，本发明所采用的方法，原料及设备均为常规化工生产使用，较前述公知缓凝剂，本缓凝剂有成本低、用量少等优点。因此，也大大降低了钻井成本。

本发明实施例：

取含水量 6—10%，聚合度小于 400 的精制棉纤维素 100 克，用浓度 22% 的烧碱 270 克对其进行喷碱法碱化，碱化温度 30°C ，时间 2 小时，

所得碱纤维素再用 105 克氯乙酸钠进行醚化，生成超低粘度羧甲基纤维素盐，即缓凝剂初制品，然后用浓度 75% 重量为初制品五倍的甲醇溶液加盐酸进行中和洗涤使其含甲醇，最后经离心、干燥、粉碎后得到纯白色絮状纤维物质，即本发明超低粘度水泥缓凝剂，用于四川省乐山产油井水泥浆，当水灰比为 50%，缓凝剂添加量为水中含量的 0.1%、0.2%、0.3%，试验温度 120°C 时，其初凝时间分别为 5 小时 32 分、6 小时 28 分和 7 小时 18 分，粘度均小于 4 厘泊，PH 值为 6—7，流动度均为 26 厘米。